

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-255552

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C01G 23/00
C04B 35/626
H01G 4/12

(21)Application number : 2001-342774

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.2001

(72)Inventor : KOJIMA SHOZO
NAKAMURA HIROYA

(30)Priority

Priority number : 2000397059 Priority date : 27.12.2000 Priority country : JP

(54) BARIUM TITANATE POWDER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain barium titanate powder to be sintered to obtain a dielectric in a laminated ceramic capacitor, wherein the powder is down-sized and improved in crystal form to enable to improve the temperature characteristic of capacitance in the laminated ceramic capacitor.

SOLUTION: The method for producing barium titanate powder comprises mixing a barium compound producing barium oxide by pyrolysis and titanium dioxide having ≥ 99.8 wt.% purity, ≥ 5 m²/g specific surface area obtained by BET method and $\leq 30\%$, preferably $\leq 5\%$, rutile ratio obtained by X-ray diffraction method, and calcining preferably under a circumferential pressure of $\leq 1 \times 10^3$ Pa in total pressure. The obtained barium titanate powder is microparticle and contains high tetragonal crystallinity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-255552
(P2002-255552A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	C 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/626		H 0 1 G 4/12	3 5 8 4 G 0 4 7
H 0 1 G 4/12	3 5 8	C 0 4 B 35/00	A 5 E 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-342774 (P2001-342774)	(71) 出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22) 出願日	平成13年11月8日 (2001.11.8)	(72) 発明者	児島 昌造 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-397059 (P2000-397059)	(72) 発明者	中村 泰也 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
(32) 優先日	平成12年12月27日 (2000.12.27)	(74) 代理人	100085143 弁理士 小柴 雅昭
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン酸バリウム粉末およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサにおいて、その誘電体を得るために焼成されるチタン酸バリウム粉末の微粒化を図るとともに、結晶型を改善し、積層セラミックコンデンサの静電容量の温度特性をより良好なものにする。

【解決手段】 チタン酸バリウム粉末を得るため、加熱分解によって酸化バリウムを生成するバリウム化合物と、X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下、好ましくは5%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が5m²/g以上である純度99.8重量%以上の二酸化チタンとを、混合し、好ましくは全圧力が1×10³Pa以下の雰囲気圧力下で、仮焼する。得られたチタン酸バリウム粉末は、微粒であり、正方晶性が高い。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱分解によって酸化バリウムを生成するバリウム化合物と、X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である二酸化チタンとを、混合し、仮焼して得られた、チタン酸バリウム粉末。

【請求項2】 前記二酸化チタンのルチル化率が5%以下である、請求項1に記載のチタン酸バリウム粉末。

【請求項3】 前記仮焼は、全圧力が 1×10^3 Pa以下の雰囲気圧力下での仮焼である、請求項1または2に記載のチタン酸バリウム粉末。

【請求項4】 前記二酸化チタンの純度が99.8重量%以上である、請求項1ないし3のいずれかに記載のチタン酸バリウム粉末。

【請求項5】 加熱分解によって酸化バリウムを生成するバリウム化合物を用意し、

X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である二酸化チタンを用意し、

前記バリウム化合物と前記二酸化チタンとを、混合し、仮焼する、各工程を備える、チタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項6】 加熱分解によって酸化バリウムを生成するバリウム化合物を用意し、二酸化チタンを用意し、

前記二酸化チタンに関して、X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを確認し、

確認された前記二酸化チタンを用いて、前記バリウム化合物と前記二酸化チタンとを、混合し、仮焼する、各工程を備える、チタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項7】 前記二酸化チタンのルチル化率が5%以下である、請求項5または6に記載のチタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項8】 前記仮焼する工程は、全圧力が 1×10^3 Pa以下の雰囲気圧力下で実施される、請求項5ないし7のいずれかに記載のチタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項9】 前記二酸化チタンの純度が99.8重量%以上である、請求項5ないし8のいずれかに記載のチタン酸バリウム粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、チタン酸バリウム粉末およびその製造方法に関するもので、特に、高い正方晶性を有するチタン酸バリウム粉末およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】誘電体セラミックを得るために用いられるチタン酸バリウム粉末の製造方法として、従来より、

固相反応法が用いられており、この固相反応法によりチタン酸バリウムを合成するため、炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を混合し、仮焼する方法が広く採用されている。この方法を用いて、微粒のチタン酸バリウム粉末を得るためには、微粒の炭酸バリウム粉末と微粒の二酸化チタン粉末とをできるだけ均一に混合するようにされる。

【0003】また、上述の方法において、二酸化チタンとしては、得られた誘電体セラミックの特性を劣化させないようにするために、典型的には、四塩化チタンを熱分解した高純度のものが用いられている。この場合、得られた二酸化チタンの結晶型は、熱分解条件によって異なるが、通常の熱処理条件を適用した場合には、ルチル化率が高くなり、一般的には、ルチル型が支配的である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】たとえば積層セラミックコンデンサにおける誘電体を得るためのセラミック原料粉末として用いられるチタン酸バリウム粉末は、内部電極間のセラミック層の薄層化に伴い、より微粒であり、かつ高い正方晶性（高いテトラゴナリティ）を有しているものであることが求められる。

【0005】しかしながら、微粒のルチル型の二酸化チタン粉末を用いて、チタン酸バリウム粉末の微粒化を図ろうとすると、ルチル型の二酸化チタン粉末はその反応性が悪いため、得られたチタン酸バリウムの正方晶性が低くなってしまいう問題がある。そして、このようにチタン酸バリウムの正方晶性が低いと、たとえば積層セラミックコンデンサに備える誘電体の原料粉末として用いた場合、焼成工程において、原料粉末に添加された添加成分のチタン酸バリウムへの固溶が進行しやすく、そのため、焼成後において、コアシェル構造の焼結体を得にくく、それゆえ、得られた積層セラミックコンデンサの静電容量の温度特性が悪くなるという問題に遭遇する。

【0006】また、チタン酸バリウムの正方晶性がたとえ高くても、原料粉末の1次粒子径が大きいと、内部電極間に位置する誘電体セラミック層の厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下というように、誘電体セラミック層の薄層化が図られた場合には、積層セラミックコンデンサの信頼性を低下させてしまう。

【0007】なお、チタン酸バリウムの正方晶性を高めるためには、固相反応法において、炭酸バリウムのようなバリウム化合物と二酸化チタンとを混合し、仮焼して、チタン酸バリウムを合成する際の仮焼温度を高くすることが有効であるが、このように仮焼温度を高くすると、粒子の成長や粒子同士の凝結が生じ、得られたチタン酸バリウム粉末の微粒化が困難であるという問題がある。

【0008】そこで、この発明の目的は、上述したよう

(3)

3

な問題を解決し得る、チタン酸バリウム粉末およびその製造方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明に係るチタン酸バリウム粉末は、上述した技術的課題を解決するため、加熱分解によって酸化バリウムを生成するバリウム化合物と、X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上である二酸化チタンとを、混合し、仮焼して得られたものであることを特徴としている。

【0010】また、この発明に係るチタン酸バリウム粉末の製造方法は、加熱分解によって酸化バリウムを生成するバリウム化合物を用意する工程と、X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上である二酸化チタンを用意する工程と、上述のようなバリウム化合物と二酸化チタンとを、混合し、仮焼する工程とを備えることを特徴としている。

【0011】このように、この発明に係るチタン酸バリウム粉末あるいはこの発明に係る製造方法によって得られたチタン酸バリウム粉末によれば、走査型電子顕微鏡(SEM)観察による平均粒子径を $0.07\sim0.3\mu\text{m}$ というように小さくすることができ、また、X線回折のリードベルト解析によって求めた c 軸/ a 軸比が1.007以上であるというように高い正方晶性を有するものとすることができる。

【0012】この発明に係るチタン酸バリウム粉末の製造方法は、前述したように、X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上である二酸化チタンを用いることを特徴とするものであるが、この発明に係るチタン酸バリウム粉末の製造方法は、好ましくは、次のように実施される。

【0013】すなわち、この発明に係るチタン酸バリウム粉末の製造方法において、加熱分解によって酸化バリウムを生成するバリウム化合物を用意する工程と、二酸化チタンを用意する工程と、この二酸化チタンに関して、X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを確認する工程と、このように確認された二酸化チタンを用いて、バリウム化合物と二酸化チタンとを、混合し、仮焼する工程とが実施される。

【0014】この発明において、用いられる二酸化チタンのルチル化率が5%以下であることが好ましい。これによって、得られたチタン酸バリウムを、正方晶性のより高いものとすることができる。

【0015】また、混合されたバリウム化合物と二酸化チタンとを仮焼するとき、全圧力が $1\times 10^3\text{Pa}$ 以下の雰囲気圧力下で実施されることが好ましい。これによ

4

高いものとすることができる。

【0016】また、この発明において、用いられる二酸化チタンの純度は99.8重量%以上であることが好ましい。

【0017】二酸化チタンの純度が99.8重量%未満であると、これをもって製造されたチタン酸バリウム粉末を焼結させて得られた誘電体セラミックの誘電特性が低下することがあるからである。

【0018】

10 【発明の実施の形態】この発明に係るチタン酸バリウム粉末を得るため、まず、加熱分解によって酸化バリウムを生成するバリウム化合物の粉末が用意される。このバリウム化合物としては、たとえば、炭酸バリウム(BaCO_3)、水酸化バリウム($\text{Ba}(\text{OH})_2$)などを用いることができ、また、2種類以上のバリウム化合物を併用してもよい。

【0019】また、二酸化チタンの粉末が用意される。この二酸化チタンについては、X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であるものが選ばれ

る。したがって、用意された二酸化チタンに関して、上述のように、X線解決法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを確認しておくことが好ましい。

【0020】上述の二酸化チタンのルチル化率は、好ましくは、5%以下とされる。また、二酸化チタンの純度は99.8重量%以上であることが好ましい。

【0021】なお、上述のような特定の特性を有する二酸化チタンは、たとえば、四塩化チタンを熱分解することによって得られるが、この場合、熱分解工程での雰囲気圧をコントロールするなどして、ルチル化率を低くするように熱分解条件が設定される。

【0022】次に、上述したバリウム化合物および二酸化チタンの各粉末が混合される。この混合比率は、得ようとする粉末を構成するチタン酸バリウムにおける Ba/Ti モル比に応じて調整すればよい。

【0023】次いで、バリウム化合物および二酸化チタンの混合粉末は、たとえば $950\sim1100^\circ\text{C}$ の最高温度をもって仮焼される。これによって、目的とするチタン酸バリウム粉末が得られる。

【0024】上述の仮焼は、全圧力が $1\times 10^3\text{Pa}$ 以下の雰囲気圧力下で実施されることが好ましい。

【0025】次に、仮焼後のチタン酸バリウム粉末は、必要に応じて、たとえば擂潰機によって解砕される。

【0026】このようにして得られたチタン酸バリウム粉末は、焼成工程を経て焼結体とされることによって、たとえば、積層セラミックコンデンサにおける誘電体として有利に用いることができる。

【0027】以下に、この発明を、実験例に基づき、よ

50

(4)

5

り具体的に説明する。

【0028】

【実験例1】以下のような試料1〜7を作製した。

【0029】(1) 試料1 (実施例)

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積(BET法によって求めた比表面積。以下同様。)が $5\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られたものをを用いた。この二酸化チタンは、純度99.9%であって、比表面積が $12\text{m}^2/\text{g}$ であるとともに、熱分解条件をコントロールすることによって、ルチル化率(X線回折法で求めたルチル化率。以下同様。)が2%になるようにした。

【0030】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ混合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、パッチ炉にて、最高温度 1050°C で2時間保持することによって仮焼した。

【0031】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、搗潰機によって解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が $0.25\mu\text{m}$ であり、c軸/a軸比が1.009であった。

【0032】この試料1は、この発明の範囲内における最も典型的な例であり、高純度で、比表面積が大きく、ルチル化率の低い二酸化チタンを用いることによって、微粒でありかつ高い正方晶性を有するチタン酸バリウム粉末が得られることを示すものである。

【0033】(2) 試料2 (実施例)

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られたものをを用いた。この二酸化チタンは、純度99.9%であって、比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ であるとともに、熱分解条件をコントロールすることによって、ルチル化率が30%となるようにした。

【0034】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ混合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、パッチ炉にて、最高温度 1100°C で2時間保持することによって仮焼した。

【0035】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、搗潰機で解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が $0.30\mu\text{m}$ であり、c軸/a軸比が1.007であった。

【0036】この試料2は、この発明の範囲を規定する二酸化チタンのルチル化率および比表面積といったパラメータの境界上の条件をもって、チタン酸バリウム粉末を作製したものである。

6

【0037】(3) 試料3 (実施例)

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積が $10.5\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られたものをを用いた。この二酸化チタンは、純度99.9%であって、比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ であるとともに、熱分解条件をコントロールすることによって、ルチル化率が2%となるようにした。

【0038】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ混合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、パッチ炉にて、最高温度 1000°C で2時間保持することによって仮焼した。

【0039】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、搗潰機で解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が $0.07\mu\text{m}$ であり、c軸/a軸比が1.007であった。

【0040】この試料3では、比表面積のより大きな二酸化チタンが用いられている。この試料3から、二酸化チタンの微粒化を行いながら、ルチル化率を低くすることを行なえば、得られたチタン酸バリウム粉末のc軸/a軸比が目標ぎりぎりの1.007で十分な場合、平均粒子径を $0.07\mu\text{m}$ にまで微粒化できることがわかる。

【0041】(4) 試料4 (実施例)

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積が $10.5\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られたものをを用いた。この二酸化チタンは、純度99.9%であって、比表面積が $12\text{m}^2/\text{g}$ であるとともに、熱分解条件をコントロールすることによって、ルチル化率が2%となるようにした。

【0042】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ混合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、パッチ炉にて最高温度 1050°C で2時間保持することによって仮焼した。

【0043】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、搗潰機で解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が $0.22\mu\text{m}$ であり、c軸/a軸比が1.010であった。

【0044】この試料4では、試料1に比べて、炭酸バリウムとして、より微粒なものをを用いているが、得られたチタン酸バリウム粉末の平均粒径については、わずかに小さくなったに過ぎない。この試料4は、炭酸バリウムの微粒化によってもたらされる、チタン酸バリウムの微粒化に対する効果がわずかであることを示すものである。

(5)

7

【0045】(5) 試料5(比較例)

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られたものをを用いた。この二酸化チタンは、純度99.9%であって、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ であるとともに、熱分解条件として一般的なものを適用することによって、ルチル化率が90%となるようにした。

【0046】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ調合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、バッチ炉にて、最高温度 1100°C で2時間保持することによって仮焼した。

【0047】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、擂潰機で解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が $0.32\text{ }\mu\text{m}$ であり、c軸/a軸比が1.006であった。

【0048】この試料5は、試料2と比較して、二酸化チタンのルチル化率のみが、この発明の範囲から外れた場合について示したものである。

【0049】(6) 試料6(比較例)

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積が $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られたものをを用いた。この二酸化チタンは、純度99.9%であって、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ であるとともに、熱分解条件として一般的なものを適用することによって、ルチル化率が90%となるようにした。

【0050】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ調合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、バッチ炉にて、最高温度 1000°C で2時間保持することによって仮焼した。

【0051】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、擂潰機で解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が $0.17\text{ }\mu\text{m}$ であり、c軸/a軸比が1.004であった。

【0052】この試料6は、試料3と同様の微粒の二酸化チタンを用いても、この二酸化チタンのルチル化率が高い場合には、得られたチタン酸バリウムについては、微粒ではあるが、正方晶性が低いことを示すものである。

【0053】(7) 試料7(比較例)

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積が $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られたものをを用いた。この二酸化チタンは、純度99.9%であって、比表面積が $4\text{ m}^2/\text{g}$ であるとともに、熱分

8

解条件をコントロールすることによって、ルチル化率が30%となるようにした。

【0054】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ調合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、バッチ炉にて最高温度 1100°C で2時間保持することによって仮焼した。

【0055】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、擂潰機で解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が $0.50\text{ }\mu\text{m}$ であり、c軸/a軸比が1.007であった。

【0056】この試料7は、試料2と同様にルチル化率の低い二酸化チタンを用いても、その比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合には、得られたチタン酸バリウムは、その正方晶性が高いが、粒子径が大きくなっていることを示すものである。

【0057】以上のようにして得られた試料1~7の各々に係るチタン酸バリウム粉末を用いて、以下のよう

に、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0058】すなわち、チタン酸バリウム粉末100重量部に対して、 Dy_2O_3 粉末を1.86重量部、 MgO 粉末を0.168重量部、 BaO 粉末を0.64重量部、 SiO_2 粉末を0.37重量部、 MnO_2 粉末を0.109重量部、および B_2O_3 粉末を0.156重量部それぞれ加えて湿式混合し、次いで乾燥させることによって、耐還元性誘電体セラミック原料粉末を得た。

【0059】次に、上述の原料粉末150gに対して、トルエン/エタノールの容積比が1/1の溶剤にポリビニルブチラールを20重量%溶解させたバインダ液を108gと、可塑剤としてのジオクチルフタレートを加え、ボールミルにて混合した後、グラビアコーターを用いて、厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ のセラミックグリーンシートを成形した。

【0060】次に、上述のセラミックグリーンシートに対して、ニッケルを含む導電性ペーストを用いて内部電極を形成し、所定の寸法に打ち抜いた後、内部電極によって挟まれる有効誘電体セラミック層の数が50となるように、セラミックグリーンシートを積層し圧着した。

【0061】次に、上述のようにして得られたグリーンシート積層体を、カットし、得られた生の積層体チップを、還元性雰囲気において、 1240°C で2時間焼成し、焼結後の積層体チップを得た。そして、この積層体チップの外表面上に外部電極を形成し、積層セラミックコンデンサを完成させた。

【0062】このようにして得られた積層セラミックコンデンサについて、表1に示すように、比誘電率(ϵ_r)、誘電損失($\tan\delta$)、絶縁抵抗($\log I R$)および静電容量の温度変化率を求めた。

【0063】

50

(6)

9

10

【表1】

試料番号	比誘電率 (ϵ_r)	誘電損失 ($\tan \delta$) [%]	絶縁抵抗 ($\log R$) [Ω]	静電容量の温度変化率 [%]	
				-55℃	125℃
1	2810	2.1	9.8	-1.2	-12.5
2	3170	2.3	9.6	-2.5	-14.8
3	2390	1.8	9.8	-4.5	-14.2
4	2610	2.0	9.9	-2.8	-13.3
* 5	3150	2.5	9.7	-7.5	-16.2
* 6	3530	2.2	9.8	-21.3	-25.7
* 7	未焼結				

【0064】表1において、試料番号に「*」を付したものは、この発明の範囲外の比較例に相当する。また、試料7については、積層体チップが未焼結の状態であり、表1に示すような誘電特性を測定できなかった。

【0065】表1からわかるように、この発明の実施例に相当する試料1～4によれば、特に、静電容量の温度変化率に着目したとき、比較例に相当する試料5～7に比べて、優れた結果が得られており、試料1～4のすべてが、5%以内といったEIA規格のX7R特性を満足している。

【0066】

【実験例2】実験例2は、用いられる二酸化チタンのルチル化率に関して、より好ましい範囲を求めようとして実施したもので、この実験例2では、以下のような試料8～10を作製した。

【0067】(1) 試料8

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積が $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られた、純度が99.9%、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、およびルチル化率が30%のものをを用いた。

【0068】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ調合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、バッチ炉にて、最高温度 1050°C で2時間保持することによって仮焼した。

【0069】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、擂潰機によって解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が $0.11 \mu\text{m}$ であり、c軸/a軸比が1.007であった。

【0070】(2) 試料9

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積が $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られた、純度が99.9%、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、およびルチル化率が5%のものをを用いた。

【0071】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チ

タンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ調合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、バッチ炉にて、最高温度 1050°C で2時間保持することによって仮焼した。

【0072】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、擂潰機によって解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が $0.10 \mu\text{m}$ であり、c軸/a軸比が1.008であった。

【0073】(3) 試料10

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積が $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られた、純度が99.9%、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、およびルチル化率が2%のものをを用いた。

【0074】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ調合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、バッチ炉にて、最高温度 950°C で2時間保持することによって仮焼した。

【0075】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、擂潰機によって解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が $0.08 \mu\text{m}$ であり、c軸/a軸比が1.008であった。

【0076】以上の試料8～10を比較すると、チタン酸バリウムのc軸/a軸比に関して、試料9および10は、1.008であり、試料8の1.007より大きく、正方晶性がより高いことがわかる。これは、試料8～10では、二酸化チタンの粒径が互いに同等でありながら、二酸化チタンのルチル化率が、試料8では、30%であり、試料9および10では、それぞれ、5%以下の5%および2%であるためである。

【0077】このことから、試料9および10のように、ルチル化度が5%以下の二酸化チタンを用いれば、得られたチタン酸バリウムの正方晶性をより高めることができることがわかる。

【0078】次に、試料8～10の各々に係るチタン酸

(7)

11

バリウム粉末を用いて、実験例1の場合と同様の方法によって、積層セラミックコンデンサを作製した。そして、得られた積層セラミックコンデンサについて、実験例1の場合と同様に、比誘電率 (ϵ_r)、誘電損失 ($\tan \delta$)、絶縁抵抗 ($\log I R$) および静電容量の温度変化率を求めた。

【0079】また、信頼性を評価するため、得られた積層セラミックコンデンサに、150℃の温度下で、10*

12

* kV/mmの直流電圧を連続印加し、積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗値がその初期値より3桁以上低下するまでの時間を求め、その平均値を平均寿命時間とした。

【0080】これらの評価結果が表2に示されている。

【0081】

【表2】

試料番号	比誘電率 (ϵ_r)	誘電損失 ($\tan \delta$) [%]	絶縁抵抗 ($\log I R$) [Ω]	静電容量の温度変化率 [%]		平均寿命時間 [時間]
				-55℃	125℃	
8	2410	1.8	9.8	-4.0	-14.0	74
9	2490	1.9	9.8	-3.0	-13.2	170
10	2450	1.9	9.8	-3.1	-13.6	184

【0082】表2からわかるように、試料9および10のように、ルチル化度が5%以下の二酸化チタンを用いることによって、正方晶性がより高くなり、得られたチタン酸バリウム粉末を用いて、信頼性により優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0083】

【実験例3】実験例3は、チタン酸バリウムを合成するために、バリウム化合物と二酸化チタンとの混合物を仮焼する工程での雰囲気圧力に関して、より好ましい範囲を求めようとして実施したもので、この実験例3では、以下のような試料11および12を作製した。

【0084】(1) 試料11

炭酸バリウムとして、純度99.8重量%であって、比表面積が10.5m²/gのものをを用いた。また、二酸化チタンとして、四塩化チタンの熱分解によって得られた、純度が99.9%、比表面積が30m²/g、およびルチル化率が2%のものをを用いた。

【0085】次に、上述の炭酸バリウムおよび二酸化チタンの各粉末を、等モル比となるように秤量かつ調合した後、ボールミルにて湿式混合した。次いで、この混合によって得られたスラリーを、蒸発乾燥工程に付した後、大気雰囲気中において、全圧力が1×10³ Paになるように調整したバッチ炉にて、最高温度950℃で2時間保持することによって仮焼した。

【0086】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、擂潰機によって解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が0.10μmであり、c軸/a軸比が1.009であった。

【0087】(2) 試料12

仮焼工程を、全圧力が1×10² Paになるように調整したバッチ炉にて実施したことを除いて、試料11と同様の条件で、チタン酸バリウム粉末を得た。

【0088】仮焼後のチタン酸バリウム粉末を、擂潰機によって解砕し、その粉体特性を分析した。その結果、

得られたチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が0.09μmであり、c軸/a軸比が1.009であった。

【0089】以上の試料11および12では、

実験例2における試料11および12と同じ粒径およびルチル化度を有する二酸化チタンを用いて、得られたチタン酸バリウムのc軸/a軸比に関して、試料11および12は、1.009であり、試料10の1.008より大きく、正方晶性がより高いことがわかる。これは、試料11および12では、仮焼を、全圧力が1×10³ Pa以下の雰囲気圧力下で行なったためである。

【0090】なお、試料11および12以外の、試料1~10においては、仮焼の雰囲気圧力は、大気圧とした。

【0091】このことから、試料11および12のように、全圧力が1×10³ Pa以下の雰囲気圧力下で仮焼を行なえば、得られたチタン酸バリウムの正方晶性をより高めることができることがわかる。

【0092】次に、試料11および12の各々に係るチタン酸バリウム粉末を用いて、実験例1および2の場合と同様の方法によって、積層セラミックコンデンサを作製した。そして、得られた積層セラミックコンデンサについて、実験例1および2の場合と同様に、比誘電率 (ϵ_r)、誘電損失 ($\tan \delta$)、絶縁抵抗 ($\log I R$) および静電容量の温度変化率を求めた。

【0093】また、積層セラミックコンデンサの信頼性を評価するため、実験例2の場合と同様の方法によって、平均寿命時間を求めた。

【0094】これらの評価結果が表3に示されている。なお、表3には、比較を容易にするため、前掲の表2に示した「試料10」に関する評価結果も併せて示されている。

【0095】

【表3】

(8)

13

試料番号	比誘電率 (ϵ_r)	誘電損失 ($\tan \delta$) [%]	絶縁抵抗 ($\log R$) [Ω]	静電容量の温度変化率 [%]		平均寿命時間 [時間]
				-55°C	125°C	
10	2450	1.9	9.8	-3.1	-13.6	184
11	2540	2.0	9.9	-1.0	-11.3	276
12	2510	2.0	9.9	-1.4	-11.8	297

14

【0096】表3からわかるように、試料11および12のように、全圧力が 1×10^3 Pa以下の雰囲気圧力下で仮焼を行なうことによって、正方晶性がより高められたチタン酸バリウム粉末を用いれば、信頼性により優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0097】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、チタン酸バリウム粉末を得るにあたって、加熱分解によって酸化バリウムを生成するバリウム化合物と、X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である二酸化チタンとを、混合し、仮焼するようにしているので、SEM観察による平均粒子径が $0.07 \sim 0.3 \mu\text{m}$ というように微粒であり、また、X線回折のリードベ
 20

というように正方晶性の高いチタン酸バリウム粉末を得ることかできる。

【0098】したがって、このようなチタン酸バリウム粉末を用いて、たとえば積層セラミックコンデンサの誘電体を構成するようにすれば、焼成工程において、添加成分のチタン酸バリウムへの固溶が生じにくく、コアシェル構造の焼結体を容易に得ることができ、その結果、積層セラミックコンデンサを、静電容量の温度特性に優れたものとすることができる。

【0099】この発明において、用いられる二酸化チタンのルチル化率を5%以下とすると、得られたチタン酸

バリウムを、正方晶性のより高いものとすることができ、これを用いて積層セラミックコンデンサが製造されると、この積層セラミックコンデンサの信頼性をより優れたものとすることができる。

【0100】また、この発明において、混合されたバリウム化合物と二酸化チタンとを仮焼するとき、この仮焼工程を、全圧力が 1×10^3 Pa以下の雰囲気圧力下で実施するようにすれば、得られたチタン酸バリウムを、正方晶性のより高いものとすることができ、これを用いて積層セラミックコンデンサが製造されると、この積層セラミックコンデンサの信頼性をより優れたものとする
 30

ことができる。

【0101】また、この発明において、二酸化チタンとして、純度が99.8重量%以上のものを用いると、チタン酸バリウム粉末の製造工程において、得られた誘電体セラミックの誘電特性を高く維持することができる。

【0102】また、この発明によるチタン酸バリウム粉末の製造方法において、用いられる二酸化チタンに関して、X線回折法によって求めたルチル化率が30%以下でありかつBET法によって求めた比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを確認するようにすれば、上述したような優れた特性を与え得るチタン酸バリウム粉末を確実に製造することができ、チタン酸バリウム粉末の製造の
 30

歩留まりひいてはこれを用いて構成されるセラミック電子部品の製造の歩留まりを向上させることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA10 AA16 BA09 CA01 GA08
 GA11
 4G047 CA07 CB04 CC02 CD03 CD07
 5E001 AB03 AE02 AE03